



Ricerca di Sistema elettrico

# Procedure di prova per la caratterizzazione elettrochimica di celle complete litio-ione e dei suoi componenti

*Gian Battista Appetecchi, Bruno Scrosati*



DIPARTIMENTO DI CHIMICA  
UNIVERSITA' "LA SAPIENZA"  
ROMA

## PROCEDURE DI PROVA PER LA CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE COMPLETE LITIO-IONE E DEI SUOI COMPONENTI

Gian Battista Appetecchi (ENEA), Bruno Scrosati (Università di Roma "La Sapienza")

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di celle al litio con materiali innovativi

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Questa procedura è stato uno dei primi risultati del lavoro del Gruppo di Coordinamento "Ricerche su reti attive, generazione distribuita e sistemi di accumulo di energia elettrica" costituito da CNR, ENEA e RSE su indicazione del Ministero dello Sviluppo Economico nell'ambito del programma sulla Ricerca del Sistema Elettrico.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROCEDURA SVILUPPATA PRESSO UNIVERSITÀ DI ROMA (DIPARTIMENTO DI CHIMICA).....	6
2.1 GLOSSARIO.....	6
2.2 PRESCRIZIONI GENERALI DI PROVA.....	6
2.2.1 <i>Condizioni di prova</i> .....	6
2.2.2 <i>Stazione di prova</i> .....	6
2.2.3 <i>Strumentazione di misura</i> .....	7
Accuratezza degli strumenti di misura.....	7
Taratura degli strumenti di misura.....	7
2.3 ASPETTI DI SICUREZZA.....	7
2.4 ESECUZIONE DELLE PROVE.....	7
2.4.1 <i>Disposizioni generali</i> .....	7
2.4.2 <i>Cicli di pre-condizionamento</i> .....	7
2.4.3 <i>Cicli di carica e scarica delle celle</i> .....	7
2.4.4 <i>Misure di spettroscopia di impedenza complessa</i> .....	8
2.5 PROVE DI CARATTERIZZAZIONE DI BASE.....	8
2.5.1 <i>Prove di carica-scarica in modalità voltammetrica - elettrodi</i> .....	9
2.5.2 <i>Prove di carica-scarica a corrente costante - elettrodi</i> .....	10
2.5.3 <i>Misura di impedenza dell'interfase elettrodo/elettrolita</i> .....	11
2.5.4 <i>Determinazione della conducibilità specifica - soluzione elettrolitica</i> .....	11
2.6 PROVE SULLA CELLA COMPLETA.....	12
2.6.1 <i>Cicli di carica-scarica a corrente costante – cella litio-ione</i> .....	13
2.6.2 <i>Misura di impedenza - cella litio-ione</i> .....	13
2.7 ANALISI DEI RISULTATI DEI TEST.....	14
2.7.1 <i>Calcolo della conducibilità specifica di un elettrolita</i> .....	14
2.7.2 <i>Calcolo della capacità</i> .....	14
2.7.3 <i>Calcolo dell'energia</i> .....	14
2.7.4 <i>Calcolo della potenza media</i> .....	14
2.7.5 <i>Calcolo dell'efficienza coulombica</i> .....	15
2.7.6 <i>Calcolo dell'energia volumetrica</i> .....	15
2.7.7 <i>Calcolo dell'energia gravimetrica</i> .....	15
2.7.8 <i>Calcolo della potenza gravimetrica</i> .....	15
3 PROCEDURE SVILUPPATE PRESSO ENEA (UTRINN-IFC).....	16
3.1 TIPOLOGIA DI CELLA.....	16
3.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE LITIO-IONE IN SCALA DI LABORATORIO.....	16
3.2.1 <i>Protocollo A (ciclazioni "standard")</i> .....	17
3.2.2 <i>Protocolli B e C (ciclazioni a differenti condizioni di carica/scarica)</i> .....	18
3.3 PRESENTAZIONE DEI RISULTATI.....	21
3.3.1 <i>Protocollo A (corrente in carica e scarica pari a 1C)</i> .....	21
3.3.2 <i>Protocollo B (differenti correnti in carica, corrente in scarica prefissata)</i> .....	21
3.3.3 <i>Protocollo C (corrente in carica prefissata, differenti correnti in scarica,)</i> .....	21

## Sommario

Oggetto del presente documento sono le procedure di prova, sviluppate dal Dipartimento di Chimica (Sezione di Elettrochimica) dell'Università di Roma "La Sapienza" ed ENEA UTRINN-IFC, per la caratterizzazione elettrochimica sia di materiali elettrodi ed elettrolitici innovativi di impiego nella realizzazione di celle al litio di varia tipologia che di celle complete litio-ione. Scopo delle prove sui materiali è l'analisi delle proprietà dei costituenti elettrodi ed elettrolitici, mediante la determinazione di alcuni parametri caratteristici di tali sistemi che permettano di quantificarne le prestazioni. Scopo della caratterizzazione delle celle è l'analisi e il confronto delle prestazioni in termini di capacità, energia, potenza, cicli di vita ed efficienza coulombica.

Il presente rapporto risulta suddiviso in due capitoli:

- il primo capitolo descrive le procedure messe a punto presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza" e risulta suddiviso in tre sezioni:
  - la prima sezione riguarda la sintesi e la caratterizzazione di base dei materiali elettrodi (anodo e catodo) per la determinazione dei parametri elettrochimici caratteristici in varie condizioni di prova;
  - la seconda sezione riguarda la caratterizzazione dei sistemi elettrolitici della cella per la determinazione di importanti parametri quali la conducibilità specifica e la definizione del dominio di stabilità elettrochimico;
  - la terza sezione riguarda la caratterizzazione della cella completa mediante cicli di carica e scarica tipici delle applicazioni stazionarie (nel caso di accoppiamento con fonti rinnovabili).
- il secondo capitolo riguarda le procedure di prova sviluppate presso ENEA e risulta suddiviso in tre sezioni:
  - la prima sezione descrive la tipologia di cella e la strumentazione impiegata per le misure elettrochimiche;
  - la seconda sezione riguarda la caratterizzazione elettrochimica di celle complete litio-ione in scala di laboratorio;
  - la terza sezione descrive la modalità di presentazione dei risultati ottenuti in termini di profili carica/scarica, capacità, cicli di vita, efficienza coulombica, energia e potenza a differenti temperature operative.

## 1 Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico (MSE) ed ENEA hanno stipulato in data 2 agosto 2010 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale riguardante sistemi avanzati di accumulo di energia (Progetto 1.2.2). Nell'ambito del presente accordo rientra un programma organico di ricerca e sviluppo di materiali catodici ed anodici di celle al litio (almeno di due tipologie diverse) per applicazioni alle reti elettriche, che coinvolge (oltre ENEA) Istituti di ricerca (CNR) e svariate Università (Bologna, Camerino, Roma). In particolare i temi sviluppati nell'ambito di questo accordo di collaborazione riguardano la ricerca di nuovi materiali attivi (anodici e catodici) per celle litio-ione, la preparazione e la caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di tali materiali, e il supporto alla progettazione e prova di celle complete litio-ione in scala di laboratorio.

Tale procedura di prova è stata approvata ed utilizzata nelle attività sperimentali di ricerca nei laboratori di CNR, ENEA ed RSE ed in quelli delle università coinvolte nei diversi Piani Annuali di Attività finora svolti.

## 2 PROCEDURA SVILUPPATA PRESSO UNIVERSITÀ DI ROMA (DIPARTIMENTO DI CHIMICA)

### 2.1 Glossario

CC	Corrente costante
CV	Tensione costante
$C_{dch}$	Capacità specifica, espressa in $A\ h\ kg^{-1}$ , scaricata dalla batteria
$C_{ch}$	Capacità specifica, espressa in $A\ h\ kg^{-1}$ , caricata dalla batteria
DC	Corrente Continua
DOD	Profondità di scarica: definisce il livello di scarica della batteria rispetto to al valore massimo
E	Energia, espressa in W h
$E_s$	Energia specifica in scarica, espressa in $W\ h\ kg^{-1}$
$E_c$	Energia specifica in carica, espressa in $W\ h\ kg^{-1}$
$\eta_e$	Efficienza coulombica in %
$I_c$	Densità di Corrente di carica, espressa in $mA\ cm^{-2}$ ,
$I_s$	Densità di Corrente di scarica, espressa in $mA\ cm^{-2}$ ,
OCV	Tensione a circuito aperto: tensione a cui si trova la batteria quando è scollegata dal circuito
P	Potenza, espressa in W
SOC	Stato di carica: definisce il livello di carica della batteria rispetto al valore massimo
$\sigma$	Conducibilità specifica, espressa in $S^{-1}\ cm^{-1}$
$V_{min}$	Tensione minima
$V_{max}$	Tensione massima

### 2.2 Prescrizioni generali di prova

La presente procedura operativa si applica a tutte le attività di prova eseguite sui materiali (elettrodici ed elettrolitici) e sulle batterie litio-ione, condotte nel laboratorio di Elettrochimica del Dipartimento di Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza".

#### 2.2.1 Condizioni di prova

L'assemblaggio delle celle elettrochimiche di prova avviene all'interno di scatole a guanti (dry-box) con livelli di umidità inferiori a 1 ppm e livelli di  $O_2$  compresi tra 5-8 ppm.

I test sui materiali elettrodici e sulle batterie sono eseguiti a temperatura controllata di  $25 \pm 1^\circ C$  in celle elettrochimiche sigillate. Per misure in condizioni di bassa temperatura le celle sono alloggiare in contenitori ermetici e mantenute ai regimi termici prescelti in termostato. Se non diversamente specificato, prima di ciascun test la cella elettrochimica deve essere stabilizzata alla temperatura di prova. In generale, un periodo di 60 minuti di stabilizzazione alla temperatura di lavoro deve essere osservato prima dell'inizio di un test.

#### 2.2.2 Stazione di prova

La stazione di prova è costituita dalla cella elettrochimica in esame e da uno strumento elettrochimico ad essa collegato. Lo strumento elettrochimico contiene in sé un alimentatore ed un carico elettronico che sono in grado di caricare e scaricare il dispositivo in condizioni potenziostatiche, potenziodinamiche, o galvanostatiche, un analizzatore per spettroscopia di analisi complessa ed un sistema di acquisizione dati.

Due differenti tipi di cella di prova sono utilizzati nelle caratterizzazioni elettrochimiche:

- 1) cella di prova a tre elettrodi per lo studio del comportamento dei singoli elettrodi, che include un elettrodo di lavoro, un contro-elettrodo ed un elettrodo di riferimento;
- 2) la cella a due elettrodi per lo studio delle prestazioni della cella completa.

La temperatura è misurata in prossimità della cella sotto esame. Tenuto conto delle piccole dimensioni degli elettrodi studiati (alcuni centimetri quadrati) la variazione di temperatura all'interno delle celle nel corso delle misure, per effetto dei processi di carica e scarica, può essere considerata trascurabile.

### 2.2.3 Strumentazione di misura

Gli strumenti utilizzati devono permettere la corretta misura dei valori di tensione e corrente. La portata di questi strumenti e i metodi di misura devono essere scelti in modo da assicurare l'accuratezza specifica per ciascuna prova. La strumentazione in dotazione presso il laboratorio di Elettrochimica dell'Università "La Sapienza" di Roma permette una programmazione con funzionamento a tensione costante (CV), tensione linearmente variabile (VV) e corrente costante (CC) con limiti di tensione di  $\pm 6$  V e di corrente di  $\pm 5$  A.

#### Accuratezza degli strumenti di misura

L'accuratezza dei segnali di misura deve presentare le seguenti tolleranze:

- Tensione:  $\pm 1\%$ ;
- Corrente:  $\pm 1\%$ ;
- Temperatura:  $\pm 2$  °C;
- Tempo: 0.1 %;

Tutti i valori (temperatura, corrente e tensione), devono essere acquisiti ad intervalli pari ad almeno il 5% del tempo stimato di carica e scarica, eccetto casi specifici espressamente indicati nella procedura di prova.

#### Taratura degli strumenti di misura

La taratura degli strumenti di misura e di acquisizione dati deve essere effettuata con cadenza annuale.

## 2.3 Aspetti di sicurezza

Dato l'utilizzo di materiali elettrodici ed elettrolitici sensibili all'umidità si rende indispensabile manipolare ed assemblare le celle in ambienti ad atmosfera inerte di Argon (dry-box). Tutta la strumentazione impiegata è dotata di una buona messa a terra.

## 2.4 Esecuzione delle prove

### 2.4.1 Disposizioni generali

Le prove elettrochimiche consistono principalmente in cicli di carica e scarica delle celle e in misure di spettroscopia di impedenza complessa. Tutte le prove devono essere condotte con particolare riguardo ai limiti di tensione che non devono superare quelli consentiti dall'elettrolita utilizzato (pena il decadimento rapido delle prestazioni della cella).

### 2.4.2 Cicli di pre-condizionamento

Prima di iniziare le misure sui materiali elettrodici ed elettrolitici in cella è necessario eseguire test preliminari di caratterizzazione elettrochimica. In particolare, i materiali elettrodici (anodici e catodici) sono sottoposti a cicli voltammetrici che consentono di determinare i limiti di potenziale di lavoro ed i regimi di corrente. Inoltre durante l'esecuzione dei cicli iniziali si possono rilevare variazioni nei profili di corrente imputabili a processi irreversibili e alla stabilizzazione del materiale. Dopo circa 5 cicli tali variazioni si esauriscono e i dati diventano riproducibili.

### 2.4.3 Cicli di carica e scarica delle celle

Le misure di carica e scarica sulle celle elettrochimiche sono condotte collegando il dispositivo allo strumento elettrochimico opportunamente programmato. La modalità di carica-scarica di un accumulatore può essere eseguita secondo due differenti modalità:

- *modalità galvanostatica* ovvero eseguita applicando (al dispositivo) un valore prefissato di corrente (sia in carica che in scarica) e registrando la tensione erogata del dispositivo. Nei semi-cicli di carica

la tensione (del dispositivo) incrementa sino ad un valore limite prefissato,  $V_{max}$ , invertendo immediatamente dopo il verso della corrente (semi-ciclo di scarica). Parimenti, nei semi-cicli di scarica la tensione diminuisce sino ad un valore limite prefissato,  $V_{min}$ , invertendo immediatamente dopo il verso della corrente (semi-ciclo di carica);

- *modalità potenziodinamica* (voltammetria ciclica) ovvero eseguita variando linearmente con il tempo (velocità di scansione costante) la tensione applicata al dispositivo e registrando la corrente attraverso il dispositivo. La tensione viene applicata a partire dal valore della cella in condizione di equilibrio (OCV) procedendo in direzione anodica (verso valori di tensione superiori) sino ad un valore limite prefissato,  $V_{max}$ . Successivamente, la tensione viene applicata procedendo in direzione opposta (catodica) sino ad un valore limite prefissato,  $V_{min}$ .

Tutte le prove di carica-scarica sono eseguite in modalità ciclica per un numero di ripetizioni più o meno elevato in funzione delle finalità delle prove.

La funzione dei test di carica-scarica ha i seguenti scopi principali:

- a) Individuare la finestra di potenziale in cui sono stabili gli elettrodi, l'elettrolita o il dispositivo completo per mezzo di voltammetrie cicliche. Il test è eseguito allargando progressivamente la finestra di potenziale entro cui far ciclare l'elettrodo ed osservando la risposta in termini di corrente. Il test è interrotto quando si giunge ad un potenziale che produce una quantità di carica sottoforma di corrente nella fase di accumulo che non viene poi restituita nella fase di scarica (processo elettrochimico irreversibile). Tali misure vengono eseguite oltre che in diversi intervalli di tensione anche a diverse velocità di scansione della tensione. Normalmente vengono scelte cinque differenti velocità di scansione della tensione e i risultati ottenuti dai test sono comparati sotto forma di capacità.
- b) Calcolare la capacità specifica e l'efficienza coulombica (ovvero quanto della carica accumulata viene successivamente restituita della cella) per mezzo di cariche-scariche a corrente costante. Tale misura viene eseguita facendo ciclare la cella in esame tra due valori di potenziale ( $V_{min}$  e  $V_{max}$ ) individuati sulla base della voltammetria ciclica precedentemente descritta. Le misure, eseguite anche a differenti correnti opportunamente selezionate, permettono di determinare l'entità della variazione della capacità al variare della velocità di carica-scarica. I risultati ottenuti dai test sono utilizzati per costruire un diagramma capacità specifica vs. corrente di carica-scarica (grafico rate capability).
- c) Stabilire il tempo di vita di una cella per mezzo di ciclazioni galvanostatiche prolungate. Tale test è eseguito per un numero elevato di cicli (> 200) osservando le variazioni del profilo di tensione con il progredire del numero di cicli.
- d) Determinare i processi e le condizioni di invecchiamento della cella. Tale misura, consistente in alcuni cicli eseguiti sulla cella in esame, è interrotta a differenti livelli di carica (o scarica), mantenendo questa condizione per un periodo di tempo. La corrente necessaria a mantenere costante la tensione, misurata dopo 24, 48 e 72 h ed espressa in mA, rappresenta la corrente di auto-scarica.

#### 2.4.4 Misure di spettroscopia di impedenza complessa

Lo scopo principale di tali misure é la determinazione delle singole componenti resistive (resistenza dell'elettrolita, resistenza al trasferimento di carica, resistenza del film di passivazione) che contribuiscono a definire la resistenza interna ( $R_{int}$ ) della cella. I test sono in grado inoltre di dare informazioni sul meccanismo di formazione e modificazione dell'interfase elettrodo/elettrolita.

### 2.5 Prove di caratterizzazione di base

Le prove di caratterizzazione di base hanno come scopo la misura di una serie di parametri prestazionali degli elettrodi (anodo e catodo) e dell'elettrolita. In particolare, questa prima tipologia di prove, effettuate sui materiali elettrodi in celle a tre elettrodi, permette la misura delle seguenti grandezze:

- potenziale di lavoro dell'elettrodo positivo e dell'elettrodo negativo della batteria;
- potenziale di eventuali processi elettrodi irreversibili;

- capacità specifica del processo catodico ed anodico;
- efficienza coulombica degli elettrodi definita come rapporto tra la quantità di carica scaricata e quella caricata
- energia specifica definita come energia erogata per unità di peso di materiale attivo;
- potenza specifica definita come potenza fornita per unità di peso di materiale attivo.

Per definire questi parametri i singoli materiali elettrodici (anodi o catodi) saranno sottoposti a cicli di carica/scarica mediante modalità galvanostatica, modalità potenziodinamica e spettroscopia di impedenza complessa. Tutte le prove saranno effettuate in celle sigillate condizionate termicamente.

Le prove di caratterizzazione di base sui materiali elettrolitici hanno lo scopo di valutarne le prestazioni in termini di conducibilità specifica in funzione della temperatura. Tali test, eseguiti su una cella con due elettrodi bloccanti, consentono la determinazione della conducibilità specifica definita come l'inverso della resistività (e legata al valore della costante di cella). Le scansioni voltammetriche permettono di determinare i valori di potenziale minimo (potenziale minimo di lavoro) e massimo (potenziale massimo di lavoro) entro cui non si verificano processi redox irreversibili (decomposizione) a carico dell'elettrolita. Le misure sono effettuate in una cella a tre elettrodi.

### 2.5.1 Prove di carica-scarica in modalità voltammetrica - elettrodi

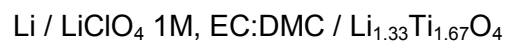
Lo scopo di questo test è la determinazione della finestra di potenziale entro cui gli elettrodi investigati sono elettrochimicamente stabili. Prima della prova in cella, l'elettrodo di misura deve essere essiccato, pesato e mantenuto in ambiente privo di umidità per un periodo di tempo necessario al raggiungimento delle condizioni di misura (temperatura, umidità).

Il test consiste in una serie di singole scansioni (di potenziale) eseguite entro intervalli di potenziale progressivamente crescenti fino a quando non si osserva un processo elettrochimico irreversibile. Ciascuna singola prova consiste in ripetute voltammetrie cicliche (generalmente cinque cicli) eseguite sull'elettrodo di lavoro, ad una velocità di scansione predefinita, fra due valori di potenziali prefissati. Nella voltammetria successiva l'intervallo di potenziale è incrementato di 200 mV (100 mV in anodica e 100 mV in catodica) ripetendo i cicli come descritto sopra. Questa procedura viene ripetuta sino a che la quantità di carica ottenuta in anodica (corrente positiva) non risulta controbilanciata da quella ottenuta in catodica (corrente negativa). A titolo di esempio è riportato in Figura 1 (pannello sinistro) il profilo voltammetrico del materiale catodico  $\text{LiFePO}_4$  sottoposto a ciclazioni potenziodinamiche (velocità di scansione pari a 0.1 mV/s in una cella del tipo:

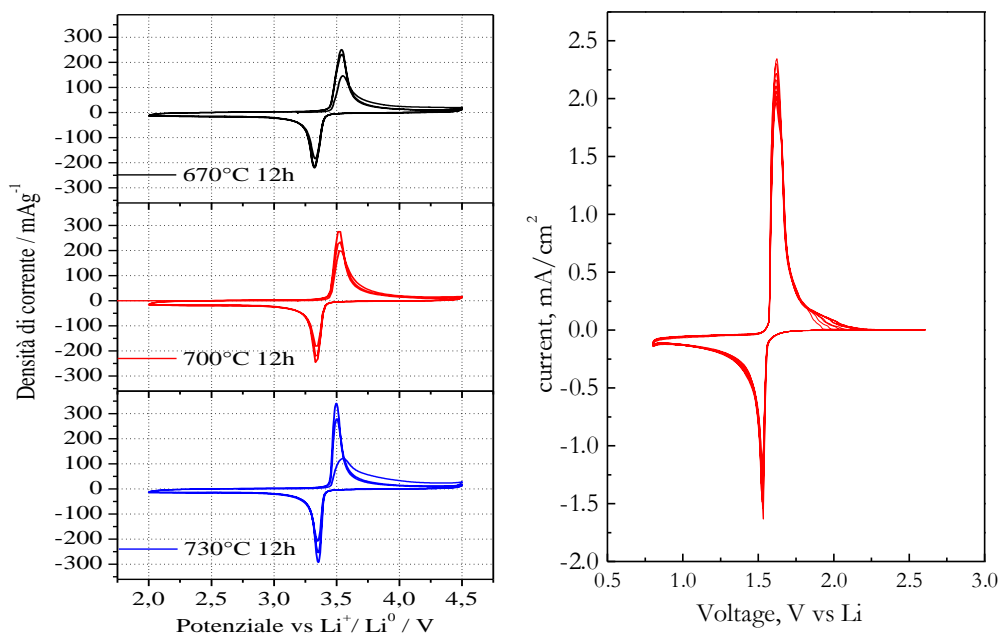


usando litio metallico come elettrodo di riferimento.

Un test analogo viene eseguito anche per l'elettrodo negativo. La Figura 1 (pannello destro) illustra (a titolo di esempio) il profilo voltammetrico del materiale anodico  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  ottenuto, alla velocità di scansione di 0.1 mV/s, in una cella elettrochimica a tre elettrodi del tipo:



usando litio metallico come elettrodo di riferimento.



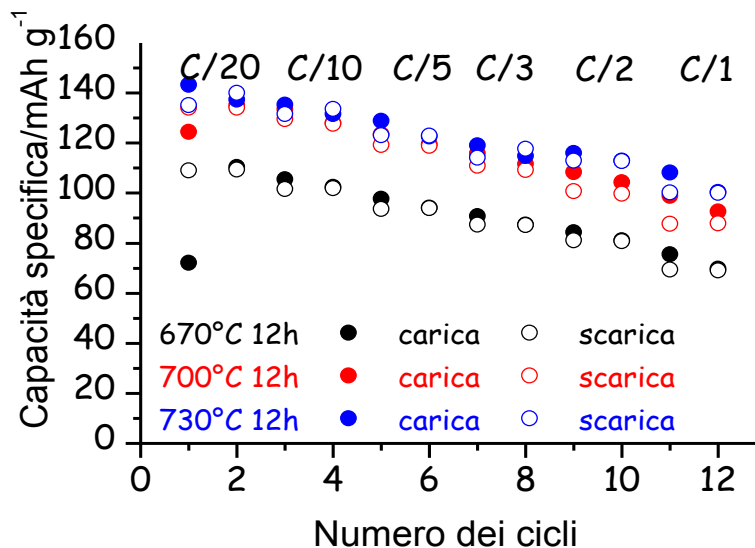
**Figura 1. Voltammetria ciclica del materiale catodico  $\text{LiFePO}_4$  (pannello sinistro) sottoposto a differenti trattamenti termici e del materiale anodico  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  (pannello destro) Velocità di scansione 0.1 mV/s.**

### 2.5.2 Prove di carica-scarica a corrente costante - elettrodi

Scopo di queste prove è la misura di alcuni parametri caratteristici degli elettrodi (capacità specifica, potenziale operativo, energia specifica, efficienza coulombica) al variare della corrente di carica-scarica (temperatura ambiente). Tali prove sono condotte in celle a due elettrodi. Prima della prova la cella deve essere assemblata in atmosfera inerte e pre-condizionata, in modo da assicurare le medesime condizioni iniziali (livello di umidità, temperatura di prova).

Il test consiste in cicli continui di carica-scarica della cella a corrente costante per un prefissato numero di cicli (generalmente 50). Dopo aver concluso il test ad una determinata corrente si passa all'esecuzione di quello successivo ad una corrente più elevata. In totale sono eseguite cinque prove a cinque differenti correnti di carica-scarica. Usualmente i test sui nostri dispositivi vengono effettuati ai seguenti regimi di correnti: C/20; C/10; C/5, C/3, C/2, 1C. In qualità di esempio è riportata in Figura 2 la capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale catodico  $\text{LiFePO}_4$  sottoposto a ciclazioni galvanostatiche a differenti regimi di corrente in una cella del tipo:





**Figura 2. Capacità specifica in funzione del numero di cicli per il materiale catodico  $\text{LiFePO}_4$  sottoposto a differenti trattamenti termici.**

### 2.5.3 Misura di impedenza dell'interfase elettrodo/elettrolita

I processi all'interfase elettrodo/elettrolita sono investigati mediante spettroscopia di impedenza complessa. Questa tecnica consiste nell'applicare, alla cella sotto esame, una tensione sinusoidale di ampiezza prefissata (generalmente compresa tra 5 mV e 10 mV) con valori di frequenza progressivamente decrescenti (da una frequenza iniziale pari a 100 kHz sino ad una frequenza finale di 1 mHz) e nell'analizzare la risposta fornita dalla cella mediante un Frequency Responce Analyser (Analizzatore alla Risposta in Frequenza, FRA) programmato per acquisire un determinato numero di valori per decade di frequenza.

Il risultato dell'analisi è riportato come diagramma di Nyquist, dal quale è possibile ricavare, mediante interpolazione non lineare, il valore della resistenza associata ai differenti contributi all'impedenza del sistema sotto indagine (elettrolita, film di passivazione all'interfase elettrolita/elettrodo, trasferimento di carica, diffusione). La spettroscopia di impedenza complessa permette anche di determinare la capacità dell'elettrodo mediante la relazione:

$$C = -\frac{1}{2\pi \cdot f \cdot Z'}$$

### 2.5.4 Determinazione della conducibilità specifica - soluzione elettrolitica

La conducibilità specifica di una soluzione elettrolitica (impiegata in celle al litio o litio-ione) è determinata mediante spettroscopia di impedenza complessa. In Figura 3 si riporta lo spettro d'impedenza relativo alla soluzione elettrolitica costituita dal sale  $\text{LiPF}_6$  (1 M) in una miscela di solventi aprotici (EC:DMC) a cui è stato aggiunto anche un liquido ionico ( $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ , 30%w). Tale soluzione elettrolitica è stata messa in una cella di misura avente due elettrodi bloccanti (Pt).

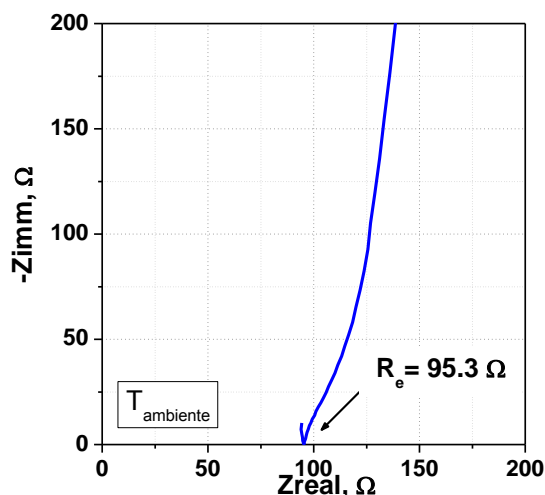


Figura 3. Spettro d'impedenza della soluzione elettrolitica  $\text{LiPF}_6$  (1 M):EC:DMC+Py<sub>14</sub>TFSI. Temperatura ambiente.

## 2.6 Prove sulla cella completa

Le prove di caratterizzazione di base, descritte precedentemente, su elettrodi ed elettroliti consentono la stima dei valori caratteristici di tensione entro cui debbono operare le celle complete.

Le prove di caratterizzazione sulle celle litio-ione hanno come scopo la determinazione di una serie di parametri prestazionali quali:

- intervallo di tensione in cui il dispositivo mantiene la sua stabilità elettrochimica;
- capacità specifica in carica e scarica;
- efficienza coulombica (rapporto percentuale tra la quantità di carica scaricata e quella caricata);
- energia specifica (energia fornita per unità di peso);
- potenza specifica (potenza massima erogata per unità di peso);
- resistenza interna (somma delle resistenze interne della cella).

Questi parametri sono determinati sottoponendo le celle sia a cicli galvanostatici di carica/scarica che a misure di impedenza complessa. L'assemblaggio delle celle è eseguito all'interno di una dry-box. Tutte le prove sono effettuate alla temperatura di 25°C, previa condizionamento termico al raggiungimento della temperatura prefissata. La Figura 4 illustra un prototipo di una cella litio-ione in scala di laboratorio (pouch cell).



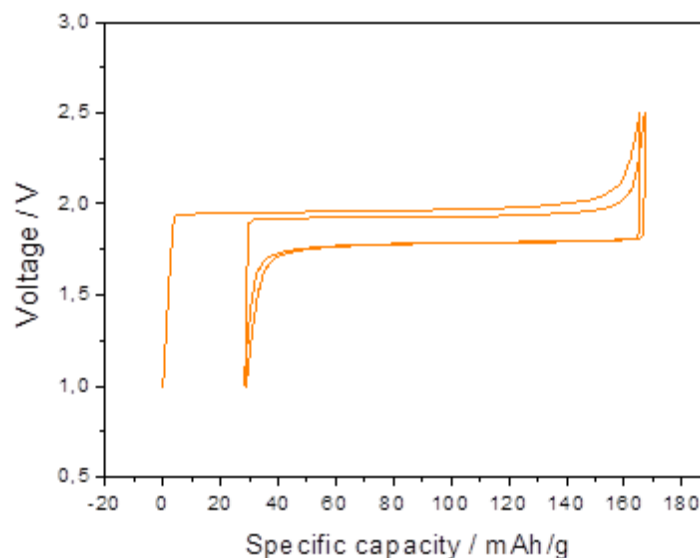
Figura 4. Prototipo di cella litio-ione (pouch cell) in scala di laboratorio.

### 2.6.1 Cicli di carica-scarica a corrente costante – cella litio-ione

Scopo di queste prove è la determinazione (a temperatura ambiente) di alcuni parametri caratteristici della cella (capacità, energia, efficienza, energia specifica) al variare della corrente di carica-scarica. I test sono eseguiti in celle a due elettrodi, opportunamente assemblate e sigillate in atmosfera inerte (all'interno di dry-box) ed, infine, mantenute in condizioni di circuito aperto fino al raggiungimento della temperatura di prova. Il test consiste in cicli continui di carica-scarica a corrente costante (cicli galvanostatici) per un predeterminato numero di cicli (generalmente 50). A titolo di esempio è riportato in Figura 5 un tipico profilo tensione-capacità di una cella litio-ione:



sottoposta a ciclazioni galvanostatiche al regime di corrente pari a C/5. Dopo aver concluso la prova ad una determinata corrente si passa all'esecuzione delle prove successive secondo regimi di corrente crescenti.



**Figura 5. Profilo tensione-capacità di una batteria litio-ione, sottoposta a ciclazioni galvanostatiche a regime di corrente pari a C/5.**

### 2.6.2 Misura di impedenza - cella litio-ione

La resistenza di una cella litio-ione viene determinata mediante spettroscopia di impedenza complessa, applicando una tensione sinusoidale pari a 5 – 10 mV in un intervallo di frequenza compreso tra 100 kHz e 1 mHz ed analizzando la risposta mediante un Frequency Response Analyser (Analizzatore alla Risposta in Frequenza, FRA).

I risultati dell'analisi sono rappresentati mediante diagramma di Nyquist, dal quale è possibile ricavare tramite interpolazione non lineare il valore sia dell'impedenza complessiva della cella che delle resistenze associate ai fenomeni di trasferimento di carica e diffusione. A titolo di esempio la Figura 6 riporta l'evoluzione dell'impedenza di una cella litio-ione  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4 / \text{PVdF EC-PC LiPF}_6 / \text{LiFePO}_4$ .

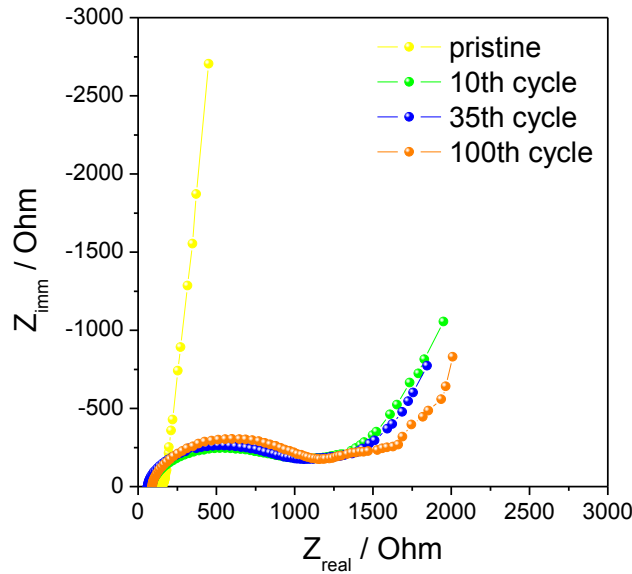


Figura 6. Evoluzione dell'impedenza di una cella litio-ione al procedere delle ciclazioni.

## 2.7 Analisi dei risultati dei test

### 2.7.1 Calcolo della conducibilità specifica di un elettrolita

La conducibilità specifica ( $\sigma$ ) di un elettrolita si ottiene dalla relazione:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S}$$

ove  $R$  è la resistenza dell'elettrolita (determinata mediante misure di impedenza su una cella ad elettrodi bloccanti contenente la soluzione sotto esame) mentre  $l$  e  $S$  rappresentano la distanza tra gli elettrodi (aventi identica geometria ed area e supporti paralleli e mutuamente affacciati) e la loro superficie.

### 2.7.2 Calcolo della capacità

La capacità ( $C_{dch}$ ) di una cella è la quantità di carica che può essere estratta durante la scarica completa e si ottiene integrando la corrente registrata durante la scarica ( $i_{dch}$ ) tra il tempo di inizio ( $t_{in}$ ) e di fine scarica ( $t_{fin}$ ) secondo la seguente equazione:

$$C_{dch} = \int_{t_{in}}^{t_{fin}} i_{dch}(t) dt$$

La capacità viene determinata a diverse correnti di scarica e temperature.

### 2.7.3 Calcolo dell'energia

L'energia accumulata ( $E_{scarica}$ ) in una cella viene determinata integrando la potenza di scarica ( $P_{scarica}$ ) tra il tempo di inizio ( $t_{in}$ ) e di fine scarica ( $t_{fin}$ ) secondo la seguente equazione:

$$E_{scarica} = \int_{t_{in}}^{t_{fin}} P_{scarica}(t) dt = \int_{t_{in}}^{t_{fin}} V_{batteria}(t) \cdot i_{scarica}(t) dt$$

### 2.7.4 Calcolo della potenza media

La potenza media  $P$ , erogata durante la scarica di una cella, si ricava integrando la potenza istantanea di scarica ( $P_{dch}$ ) tra il tempo di inizio ( $t_{in}$ ) e di fine scarica ( $t_{fin}$ ) secondo la seguente equazione:

$$\bar{P} = \frac{1}{t_{fin} - t_{in}} \int_{t_{in}}^{t_{fin}} P_{dch}(t) dt = \frac{1}{t_{fin} - t_{in}} \int_{t_{in}}^{t_{fin}} V_{batteria}(t) \cdot i_{dch}(t) dt$$

### 2.7.5 Calcolo dell'efficienza coulombica

Il valore dell'efficienza coulombica ( $\eta$ ) è ottenuto dal rapporto tra la carica estratta dalla cella durante la scarica ( $C_{dch}$ ) e quella ripristinata durante la successiva ricarica ( $C_{ch}$ ), secondo la seguente relazione:

$$\eta = \frac{C_{dch}}{C_{ch}} \cdot 100$$

ove  $C_{dch}$  si ottiene integrando la corrente di scarica secondo la modalità riportata in §1.7.2., mentre  $C_{ch}$  si ottiene integrando la corrente registrata durante la successiva ricarica tra il tempo di inizio e fine carica. Nelle prove di carica-scarica a corrente costante i valori di carica possono essere anche calcolati moltiplicando la corrente per i tempi di carica e di scarica:

$$C_{dch} = I \cdot t_{dch} \quad C_{ch} = I \cdot t_{ch}$$

### 2.7.6 Calcolo dell'energia volumetrica

L'energia volumetrica di una cella si ottiene dividendo il valore dell'energia scaricata, calcolata secondo la modalità espressa in §2.7.3. per il volume della cella (espresso in litri).

### 2.7.7 Calcolo dell'energia gravimetrica

L'energia gravimetrica di una cella si ottiene dividendo il valore dell'energia scaricata, calcolata secondo la modalità espressa in §2.7.3., per il peso della cella (espresso in kg).

### 2.7.8 Calcolo della potenza gravimetrica

La potenza gravimetrica di una cella si ottiene dividendo il valore di potenza di scarica, calcolata secondo la modalità espressa in §2.7.4., per il peso della cella (espresso in kg).

### 3 PROCEDURE SVILUPPATE PRESSO ENEA (UTRINN-IFC)

#### 3.1 Tipologia di cella

Le misure elettrochimiche sono eseguite utilizzando una tipologia di cella generalmente impiegata per elettroliti liquidi (Figura 7, pannello sinistro). Tale tipologia utilizza un raccordo di tipo idraulico (in polipropilene o Teflon) di tipo "T" a tenuta (dotato di pistoni in acciaio in qualità di portacorrente) in grado di ospitare la cella elettrochimica vera e propria, costituita dalla sequenza anodo/separatore/catodo e successivamente riempita con elettrolita liquido (generalmente una soluzione 1M di  $\text{LiPF}_6$  in etilene carbonato (EC): dietilcarbonato (DEC) [oppure EC : dimetilcarbonato(DMC)] (1:1 in peso). Il separatore é costituito da fibra di vetro (GFD A, GDF FF) avente spessore iniziale attorno 0.4 mm che, in cella, si riduce sino a 10  $\mu\text{m}$ . I componenti delle celle (elettrodi + separatore) dovranno essere preventivamente essiccati sotto vuoto (100°C per almeno 12 ore) mentre la soluzione elettrolitica (Battery grade) viene utilizzata come ricevuta (< 30 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ).

La capacità nominale degli elettrodi, valutata ad una corrente pari a  $C/10$ , risulterà compresa tra 1.0-1.5 mA h  $\text{cm}^{-2}$ ; particolare cura dovrà essere prestata al bilanciamento tra anodo e catodo, tenendo conto anche della capacità irreversibile anodica (1° ciclo) generalmente pari al 10% di quella reversibile. Gli elettrodi ed il separatore saranno dischi aventi area e spessore compresi, rispettivamente, tra 0.5 e 1.0  $\text{cm}^2$  e 0.007-0.008 cm (70-80  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 7. Pannello sinistro: cella di prova in scala di laboratorio per elettroliti liquidi. Pannello centrale: camera secca; Pannello destro: scatola a guanti.**

Le celle sono assemblate all'interno di un ambiente ad umidità controllata (< 20 ppm) denominato camera secca (Figura 7, pannello centrale). Manipolazioni che richiedono assenza di ossigeno sono eseguite all'interno di una scatola a guanti (Figura 7, pannello destro) ad atmosfera controllata di argon (< 1 ppm umidità e ossigeno). I test elettrochimici saranno eseguiti in un intervallo di temperatura compreso tra 0°C e +50°C, generalmente 0 ( $\pm 2$ ) °C, 30 ( $\pm 2$ ) °C e 50 ( $\pm 2$ ) °C.

#### 3.2 Caratterizzazione elettrochimica di celle litio-ione in scala di laboratorio

L'obiettivo della presente caratterizzazione è l'analisi e il confronto delle prestazioni delle celle in termini di capacità, energia, potenza, cicli di vita ed efficienza coulombica. In Figura 8 è illustrato un tipico profilo tensione(corrente)/tempo, relativo ad un ciclo di carica-scarica, eseguito su una cella litio-ione in scala di laboratorio ad una profondità di scarica prossima al 100%. Il profilo può essere così schematizzato:

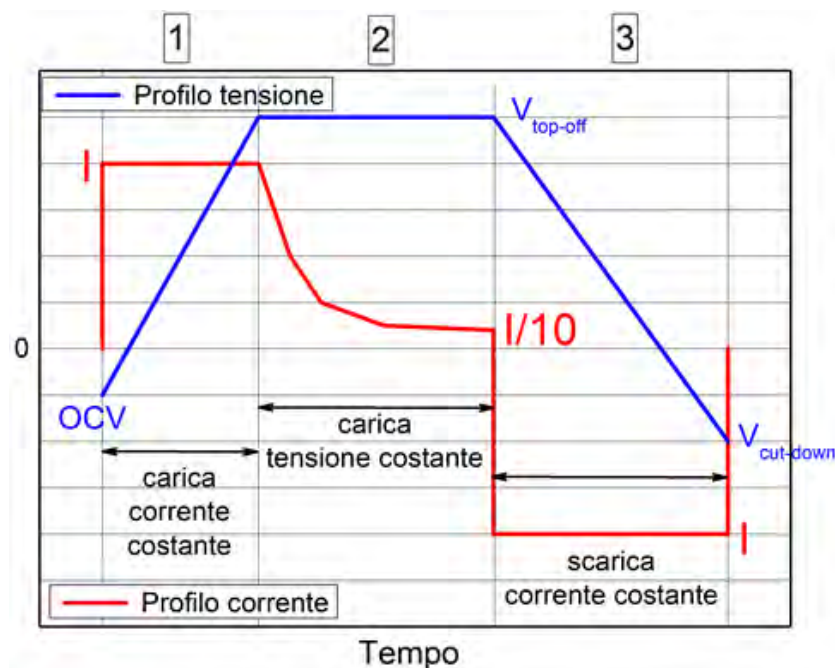
- step 1:* carica a corrente costante (I) da  $V_{\text{cut-down}}$  sino a  $V_{\text{top-off}}$ ;
- step 2:* carica a tensione costante ( $V_{\text{top-off}}$ ) sino ad un valore corrente pari a  $I/10$ ;
- step 3:* carica a corrente costante (I) da  $V_{\text{top-off}}$  sino a  $V_{\text{cut-down}}$ .

I valori di tensione  $V_{top-off}$  e  $V_{cut-down}$  dipenderanno, ovviamente, dalla natura e dal tipo di materiale attivo (anodico o catodico) contenuto negli elettrodi della cella.

*Osservazione:* nel caso di utilizzo di anodi a base di grafite o materiali carboniosi ed al fine di garantire un bilanciamento ottimale con il catodo, si rende necessario conoscere a priori la capacità irreversibile dei suddetti anodi. Se quest'ultima risulta superiore al 10% sarà necessario eseguire ciclazioni preliminari di tali anodi verso elettrodi di litio metallico (al fine di ridurne notevolmente la capacità irreversibile) e, successivamente, verso catodi.

Sono stati sviluppati tre differenti protocolli per la caratterizzazione elettrochimica delle celle litio-ione in scala di laboratorio:

- ✓ Protocollo A: ciclazioni "standard" (1C)
- ✓ Protocollo B: ciclazioni a differenti condizioni di carica
- ✓ Protocollo C: ciclazioni a differenti condizioni di scarica



**Figura 8. Profilo tensione/tempo, relativo ad un ciclo di carica/scarica eseguito su una cella litio-ione in scala di laboratorio.**

### 3.2.1 Protocollo A (ciclazioni "standard")

In Figura 9 è illustrato il profilo corrente/tempo, relativo ad un ciclo di carica-scarica del protocollo A. La Tabella 1 riporta in successione gli step sequenziali relativi al protocollo A.

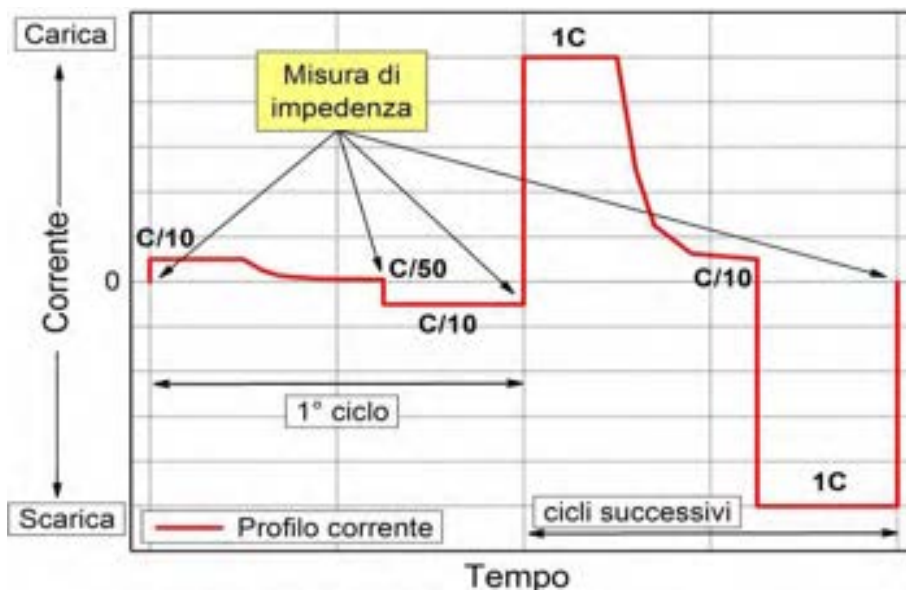


Figura 9. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo A.

Tabella 1. Step sequenziali relativi al protocollo A.

1. Stoccaggio cella a T °C (T = 0°C, 30°C, 50°C) sino raggiungimento temperatura T
2. Condizione OCV (I = 0) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
3. Impedenza su cella "fresca" (10 kHz – 10 mHz)
4. Carica a corrente costante (C/10) da circuito aperto (OCV) sino a V <sub>top-off</sub>
5. Carica a tensione costante (V <sub>top-off</sub> ) sino a decadimento corrente = C/50(*)
6. Condizione OCV (I = 0) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
7. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
8. Scarica a C/10 da V <sub>top-off</sub> sino a V <sub>cut-down</sub>
9. Condizione OCV (I = 0) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
10. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
11. Carica a corrente costante (1C) da V <sub>cut-down</sub> sino a V <sub>top-off</sub>
12. Carica a tensione costante (V <sub>top-off</sub> ) sino a decadimento corrente = C/10(*)
13. Scarica a 1C da V <sub>top-off</sub> sino a V <sub>cut-down</sub>
14. Ripetizione della sequenza [step 11 - step 12 - step 13]
15. Condizione OCV (I = 0) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora + Impedenza (10 kHz – 10 mHz) dopo 5°, 10°, 50°, 100° ciclo.

(\*) Gli step 5 e 12 sono eseguiti solo se gli anodi sono a base di grafite o materiali carboniosi (analogamente nei protocolli B e C)

### 3.2.2 Protocolli B e C (ciclazioni a differenti condizioni di carica/scarica)

Nelle Figure 10 e 11 è illustrato il profilo corrente/tempo, relativo ad un ciclo di carica-scarica del protocollo B e C, rispettivamente. Le Tabelle 2 e 3 riportano in successione gli step sequenziali relativi ai protocolli B e C, rispettivamente.

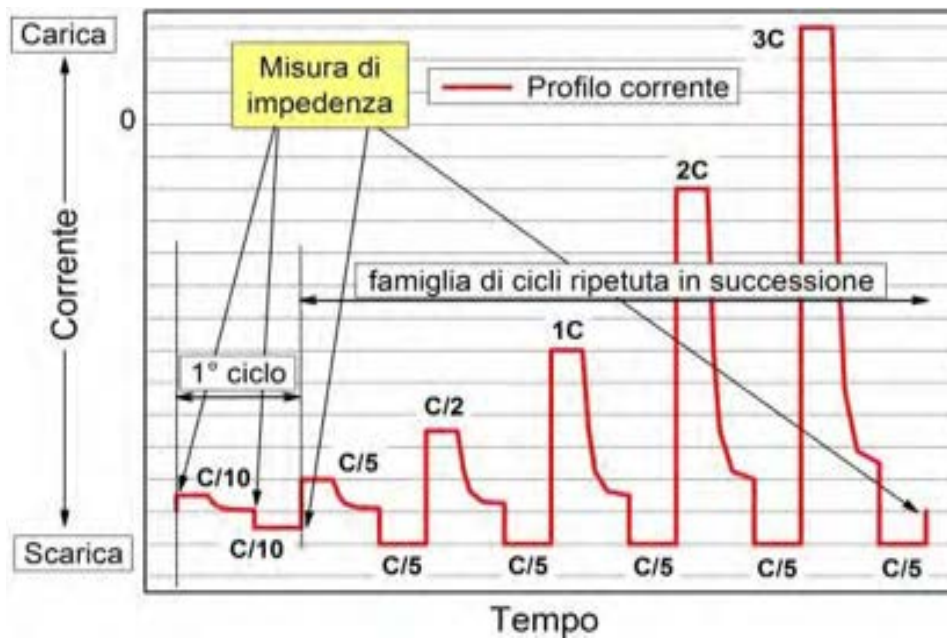


Figura 10. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo B.

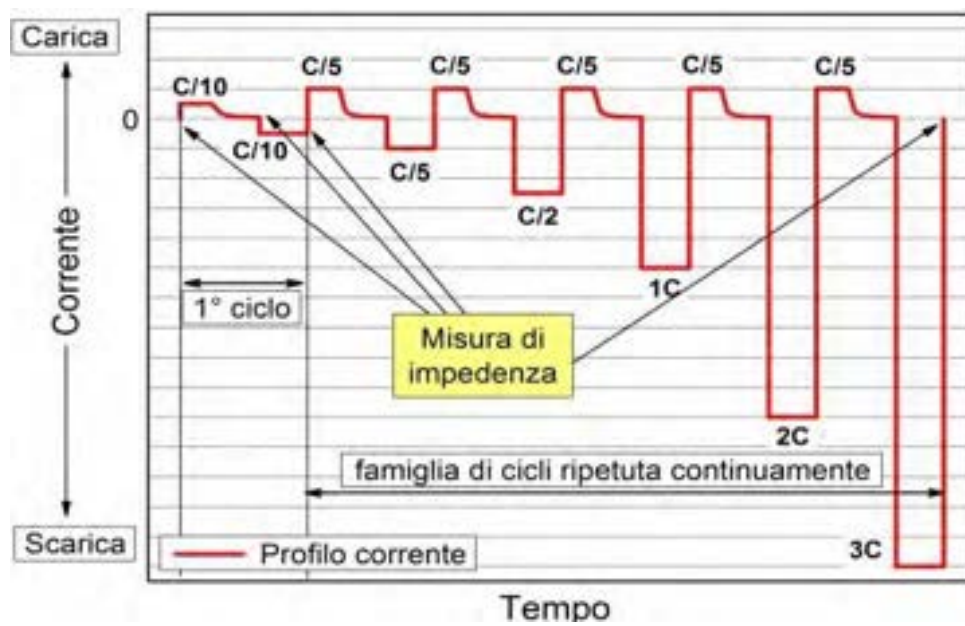


Figura 11. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo C.

**Tabella 2. Step sequenziali relativi al protocollo B.**

1. Stoccaggio cella a $T$ °C ( $T = 0^{\circ}\text{C}, 30^{\circ}\text{C}, 50^{\circ}\text{C}$ ) sino raggiungimento temperatura $T$
2. Condizione OCV ( $I = 0$ ) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
3. Impedenza su cella "fresca" (10 kHz – 10 mHz)
4. Carica a corrente costante ( $C/10$ ) da OCV sino a $V_{\text{top-off}}$
5. Carica a tensione costante ( $V_{\text{top-off}}$ ) sino a decadimento corrente = $C/50$ (*)
6. Condizione OCV ( $I = 0$ ) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
7. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
8. Scarica a $C/10$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
9. Condizione OCV ( $I = 0$ ) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
10. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
11. Carica a corrente costante ( $C/5$ ) da $V_{\text{cut-down}}$ sino a $V_{\text{top-off}}$
12. Carica a tensione costante ( $V_{\text{top-off}}$ ) sino a corrente 1/10 dello step 11 (*)
13. Scarica a $C/5$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
14. Ripetizione della sequenza [step 11 - step 12 - step 13] per 4 volte incrementando, ad ogni ciclo successivo, la corrente dello step 11 (carica corrente costante) a $C/2, 1C, 2C, 3C$ . <i>Si otterrà una famiglia formata da cinque cicli di carica/scarica (in totale 100 cicli completi di carica/scarica)</i>
15. Condizione OCV ( $I = 0$ ) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora + Impedenza (10 kHz – 10 mHz) dopo $1^{\text{a}}, 5^{\text{a}}, 10^{\text{a}}, 20^{\text{a}}$ famiglia di cicli.

**Tabella 3. Step sequenziali del protocollo C.**

1. Stoccaggio cella a $T$ °C ( $T = 0^{\circ}\text{C}, 30^{\circ}\text{C}, 50^{\circ}\text{C}$ ) sino raggiungimento temperatura $T$
2. Condizione OCV ( $I = 0$ ) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
3. Impedenza su cella "fresca" (10 kHz – 10 mHz)
4. Carica a corrente costante ( $C/10$ ) da OCV sino a $V_{\text{top-off}}$
5. Carica a tensione costante ( $V_{\text{top-off}}$ ) sino a decadimento corrente = $C/50$ (*)
6. Condizione OCV ( $I = 0$ ) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
7. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
8. Scarica a $C/10$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
9. Condizione OCV ( $I = 0$ ) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
10. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
11. Carica a corrente costante ( $C/5$ ) da $V_{\text{cut-down}}$ sino a $V_{\text{top-off}}$
12. Carica a tensione costante ( $V_{\text{top-off}}$ ) sino a decadimento corrente = $C/50$ (*)
13. Scarica a $C/5$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
14. Ripetizione della sequenza [step 11 - step 12 - step 13] per 4 volte incrementando, ad ogni ciclo successivo, la corrente dello step 13 (scarica) a $C/2, 1C, 2C, 3C$ . <i>Si otterrà una famiglia formata da cinque cicli di carica/scarica (in totale 100 cicli completi di carica/scarica)</i>

**15. Condizione OCV ( $I = 0$ ) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora**

+ Impedenza (10 kHz – 10 mHz) ) dopo 1<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 20<sup>a</sup> famiglia di cicli.

### 3.3 Presentazione dei risultati

Per ciascuno dei protocolli proposti, vengono riportate la modalità di presentazione dei risultati ottenuti in termini di profili carica/scarica, capacità, cicli di vita, efficienza coulombica, energia e potenza alle temperature operative pari a 0°C, 30°C e 50°C.

#### 3.3.1 Protocollo A (corrente in carica e scarica pari a 1C)

- Profilo tensione/capacità specifica (materiale attivo) relativo al 1°, 2°, 3° e 10° ciclo di carica/scarica ottenuti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) durante il primo ciclo (cella fresca, 1° semi-ciclo di carica, 1° semi-ciclo di scarica) eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Profilo tensione/capacità specifica del 1°, 5°, 10°, 50°, 100° semi-ciclo di scarica eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione capacità specifica (carica e scarica) vs. numero cicli eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Efficienza coulombica vs. numero cicli eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) su cella fresca e dopo 1°, 5°, 10°, 50°, 100° ciclo di carica/scarica eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C.

#### 3.3.2 Protocollo B (differenti correnti in carica, corrente in scarica prefissata)

- Profilo tensione/capacità specifica relativo al 1° ciclo di carica/scarica eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) durante il primo ciclo (cella fresca, 1° semi-ciclo di carica, 1° semi-ciclo di scarica) eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Profilo tensione/capacità specifica relativo a semi-cicli di carica eseguiti (a differenti densità di corrente) a 0°C, 30°C e 50°C;
- Diagramma capacità specifica/densità di corrente in carica a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione capacità specifica (carica e scarica) vs. numero cicli eseguiti (a differenti correnti di carica) a 0°C, 30°C e 50°C;
- Efficienza coulombica (a differenti correnti di carica) vs. numero cicli eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) su cella fresca e dopo 1<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 20<sup>a</sup> famiglia di cicli di carica/scarica eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Diagramma energia specifica/potenza specifica (calcolate per il materiale attivo) riferito allo step di carica eseguito a 0°C, 30°C e 50°C.

#### 3.3.3 Protocollo C (corrente in carica prefissata, differenti correnti in scarica,)

- Profilo tensione/capacità specifica relativo al 1° ciclo di carica/scarica eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) durante il primo ciclo (cella fresca, 1° semi-ciclo di carica, 1° semi-ciclo di scarica) eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Profilo tensione/capacità specifica relativo a semi-cicli di scarica eseguiti (a differenti densità di corrente) a 0°C, 30°C e 50°C;
- Diagramma capacità specifica/densità di corrente in scarica ottenuto a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione capacità (carica e scarica) vs. numero cicli eseguiti (a differenti correnti di scarica) a 0°C, 30°C e 50°C;
- Efficienza coulombica (a differenti correnti di scarica) vs. numero cicli eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) su cella fresca e dopo 1<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 10<sup>a</sup>, 20<sup>a</sup> famiglia di cicli di carica/scarica eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Diagramma energia specifica/potenza specifica (calcolate per il materiale attivo) riferito allo step di scarica eseguito a 0°C, 30°C e 50°C.